

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОНКИХ
ПЛЕНОК

Ф.А.Кузнецов, Т.П.Смирнова

Одним из возможных вариантов микроминиатюрных устройств является устройство из последовательно наложенных друг на друга слоев полупроводников, металлов и диэлектриков. При обсуждении неперемного требования к таким устройствам — стабильности во времени — следует обратить внимание, во-первых, на принципиальную термодинамическую неустойчивость устройства в целом (так, например, гетеропереход $Ge - Si$, составленный из пленок Ge и Si , — метастабильное образование; устойчивым состоянием является твердый раствор $Ge-Si$); во-вторых, на возможную агрегативную неустойчивость отдельно взятого слоя. Об агрегативной неустойчивости мы говорим в том смысле, что принципиально наиболее устойчивым образованием является изолированный монокристалл. Изменение габитуса кристалла или раздробление его на мелкие кристаллики ведет к возрастанию свободной энергии.

Теоретический расчет агрегативной неустойчивости пленки в многослойном устройстве вряд ли в настоящее время возможен. Основная трудность такого рода рассмотрения — необходимость учета изменения свободной энергии за счет взаимодействия пленки с соседними слоями и изменение свободной энергии в поликристаллических пленках с изменением величины зерна.

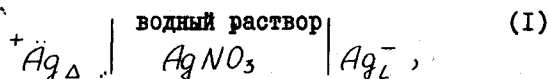
Агрегативная неустойчивость пленок является причиной структурной релаксации, что приводит в конечном счете к изменению электрофизических свойств слоя - старению.

Таким образом, количественная оценка агрегативной неустойчивости и нахождение связи между величинами, определяющими неустойчивость, и кинетическими характеристиками процессов релаксации является важной задачей с точки зрения технологии и определения условий эксплуатации микроминиатюрных устройств.

Нами было показано [1], что величиной, которую удобно использовать в качестве критерия агрегативной неустойчивости вещества пленки является термодинамическая активность a .

Для пленок серебра на стеклянных подложках величина активности определена экспериментально. Пленки получались испарением серебра на холодную стеклянную подложку. Остаточное давление в испарителе 10^{-5} мм. рт. ст.

Исследование термодинамических свойств пленок производилось методом ЭДС в ячейках типа:



где Ag_L - пленочный электрод;

Ag_{Δ} - электрод из компактного серебра.

ЭДС элемента (1) связана известным соотношением с изменением свободной энергии в токообразующем процессе

$$E = \frac{\Delta G}{nF}, \quad (2)$$

где E - ЭДС;

F - число Фарадея;

n - число электронов, участвующих в электродном процессе.

Таковым процессом в элементе (1) является переход вещества из пленочного состояния в компактный металл. Полученная таким образом величина ΔG (уравнение (2)) есть изменение свободной энергии процесса структурной релаксации пленки.

Полученная величина ΔG связана с активностями вещества в компактном и пленочном состоянии соотношением:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{\Delta}}{a_L}. \quad (3)$$

Считая компактное серебро стандартным состоянием ($a_{\Delta} = 1$), из (3) и (2) получаем окончательную расчетную формулу:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_L. \quad (4)$$

Результаты исследования серебряных пленок по указанной методике приведены на рис. 1. Толщина пленок менялась в пределах 500-12000 Å. В качестве электролита в ячейке (1) использовался $10^{-2} N$ раствор азотнокислого серебра.

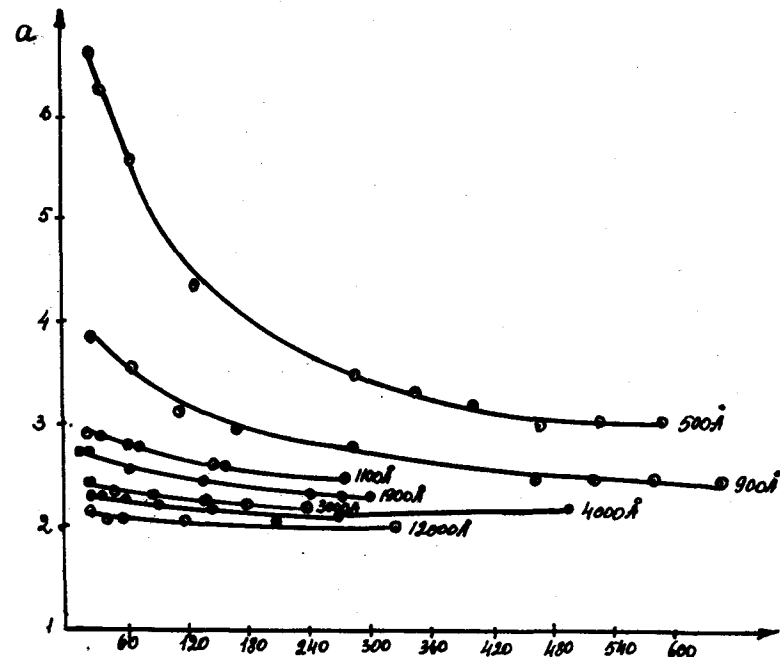


Рис. 1. Зависимость активности от времени для пленок равной толщины. t_{min} - время нахождения пленки в электролите.

Как показано в работе [1], изменение рассчитываемой по уравнению (4) величины a во времени в первые 10-15 минут связано с процессом формирования двойного слоя. Дальнейшее изменение активности обусловлено процессами структурной релаксации, происходящими в пленке под влиянием обменного взаимодействия металла с раствором.



Кинетический анализ см. [1] показал, что изменение активности во времени подчиняется кинетическому уравнению типа

$$\frac{da}{d\tau} = ka_l^n \quad (6)$$

По этому уравнению была определена величина $a_l(\tau=0)$, соответствующая активности пленок до взаимодействия с раствором. Зависимость величины $a_l(\tau=0)$ от толщины пленки показана на рис. 2.

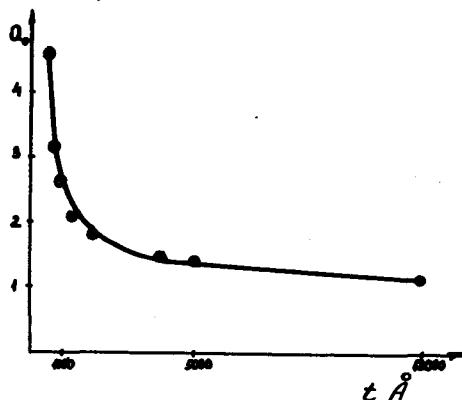


Рис. 2. Изменение термодинамической активности пленок с толщиной.

Из рассмотрения этой зависимости можно сделать вывод, что вещество в пленке начинает заметно отличаться по термодинамическим характеристикам от компактного состояния при толщине 5000 Å.

Так, исследуя пленки Bi , Л.С.Палатник [2] показал, что их диаграммы состояний отличаются от диаграмм состояний компактных образцов. Из рассмотрения хода активности с изменением толщины (см. рис. 2) следует, что резкой границы между пленочным и компактным состояниями нет и для полной термодинамической характеристики вещества его диаграмму состояния следует рассматривать как функцию трех термодинамических параметров: температуры, давления и толщины [3]. Происходящее при контакте пленки с электролитом уменьшение активности, как нами отмечалось выше, является следствием обменного взаимодействия металлического серебра с ионами Ag^+ в растворе. Скорость процесса структурной релаксации должна зависеть от активности пленки и интенсивности взаимодействия среды с пленкой. В рассматри-

ваемом случае фактором интенсивности среды является концентрация электролита. Нами была измерена активность пленок одной толщины в растворах азотнокислого серебра различной концентрации (от 1 до $10^{-5}N$) в зависимости от времени. Результаты измерений даны на рис. 3.

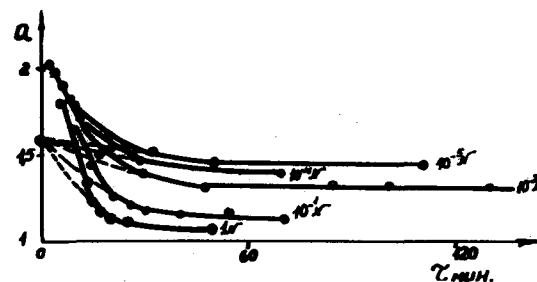


Рис. 3. Изменение активности пленок $l=2700\text{Å}$ в растворах разных концентраций электролита.

Пунктирная линия соответствует изменению активности пленки (во времени), происходящей в результате структурной релаксации. На величину a , рассчитанную по опытным данным влияет процесс установления электрохимического равновесия. Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации ведет к увеличению скорости структурной релаксации.

Вероятно, аналогичная картина должна наблюдаться при контакте метастабильной пленки со средами, способными обмениваться с веществом пленки независимо от самого механизма процесса обмена.

Другим фактором, ускоряющим процесс структурной релаксации, является термообработка. Чтобы выяснить, каково влияние температуры на скорость этой релаксации, мы привели измерение активности серебряных пленок толщиной 500 Å, отожженных в вакууме в течение 1 часа при разных температурах в интервале 100–400 °C. В этой связи можно было ожидать монотонное увеличение скорости релаксации с ростом температуры. Полученный результат оказался неожиданным. На рис. 4 приведены кинетические кривые, отражающие изменение активности пленок толщиной 500 Å, отожженных при разных температурах. Эти кривые сравниваются с кривой для неотожженной пленки.

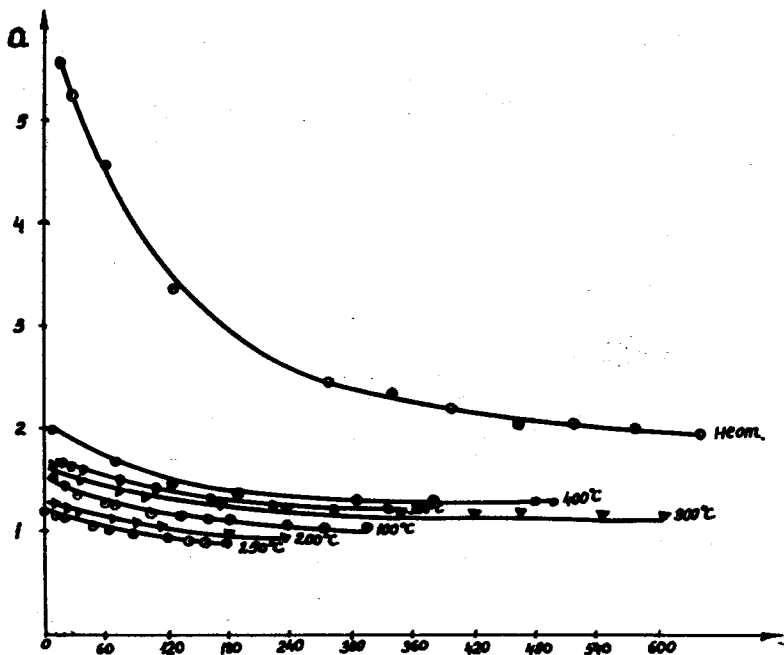


Рис. 4. Зависимость активности от времени для отжженных пленок $t = 500 \text{ \AA} \cdot \tau_{\text{min}}$ - время нахождения пленки в электролите.

На рис. 5 приведена зависимость активности серебряных пленок от температуры отжига, полученная экстраполяцией указанным выше способом кинетических кривых. При повышении температуры отжига до 250°C активность пленок падает, при дальнейшем увеличении температуры скорость релаксации падает (однако активность отожженных пленок остается ниже активностей неотожженных).

Для выяснения природы такого сложного хода скорости термического старения требуется дополнительное исследование изменения структуры серебра при отжиге. Во всяком случае нам не известны фазовые переходы в серебре при этой температуре [4]

Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что избранный способ характеристики пленок может быть использован и для исследования интенсивности процессов термического старения.

Мы полагаем, что описанная методика определения активности пленок может быть использована для исследования термодинамических свойств пленок различных веществ. Необходимым условием применимости метода для подобных исследований является электрохимическая обратимость электродов.

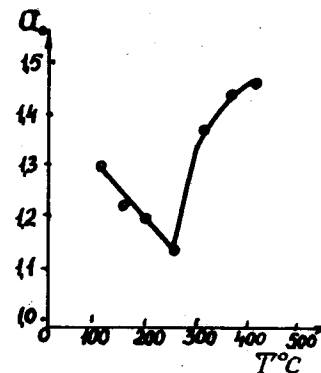


Рис. 5. Зависимость активности пленок от температуры отжига.

ВЫВОДЫ

1. Предложен электрохимический метод измерения ЭДС для исследования термодинамических свойств тонких пленок.
2. Найдено, что этот метод позволяет количественно оценивать агрегативную неустойчивость и дает возможность устанавливать связи величин, определяющих неустойчивость, с кинетическими характеристиками процессов структурной релаксации.
3. Исследованы процессы термического старения пленок при температурах $100-400^\circ\text{C}$ и получена зависимость термодинамических характеристик серебряных пленок от температуры отжига.

Л и т е р а т у р а

1. Ф.А.Кузнецов, Т.П.Смирнова, О термодинамической характеристике серебряных пленок, ЖФХ (в печати).
2. Л.С.Палатник, Ю.Ф.Комник, ДАН СССР, 124, 4 (1959), 808.
3. Ф.А.Кузнецов, Вестник Академии наук СССР, 6, 1964, 51-58.
4. Я.И.Герасимов, А.И.Крестовников, А.С.Шахов, Термодинамика в цветной металлургии, Металлиздат, т.П, 1961 г.